DE

ACIDO HYPOSULPHURICO

COMMENTATIO,

QUAM

AMPLISSIMI PHILOSOPHORUM ORDINIS

IN

ACADEMIA GEORGIA AUGUSTA

CONSENSU ET AUCTORITATE

PRO SUMMIS

IN

PHILOSOPHIA HONORIBUS IN SE COLLATIS

SCRIPSIT

FRIDERICUS HEEREN, PHIL. DR.

HAMBURGENSIS.

ACCEDIT TABULA AENEA.

GOTTINGAE,

TYPIS CAROLI EDUARDI ROSENBUSCH.

MDCCCXXVI.

VIRIS

ILLUSTRISSIMIS ATQUE EXCELLENTISSIMIS

PATRUO CARISSIMO

ARNOLDO HERMANNO LUDOVICO HEEREN

PRAECEPTORIBUS HONORATISSIMIS

MAXIME DE SE MERITIS

FRIDERICO STROMEYER

JOANNI FRIDERICO LUDOVICO HAUSMANN

OMNI PIETATIS CULTU PROSEQUENDIS

PAGELLAS HASCE

D. D. D.

AUCTOR.

INTRODUCTIO.

Quatuor sulphuris cum oxygenio combinationum, hucusque notarum, acidum hyposulphuricum tam compositione sua, quam capacitate a ceteris sulphuris acidis, scilicet sulphurico, sulphuroso et hyposulphuroso, maxime differt.

Peculiarem acidi hyposulphurici ob indolem et naturam, et salium quorundam hyposulphuricorum pulcherrimas formandi crystallos facultatem, acidi hujus accuratiorem cognitionem mihi comparandi desiderio flagrabam, nec quidquam habebam antiquius, quam ut, ad eam assequendam, iteratas explorationes instituerem, quo in labore praeceptorum meorum maxime veneratorum, clarissimorum Stromeyer et Hausmann, benignissimo consilio et subsidio sum adjutus.

Fieri non poterat, quin explorationum de acido hyposulphurico institutarum cursu ad aliam etiam deferrer substantiam, maxime insignem: acidum oenothionicum dico, quod acido sulphurico cum alcohole commixto satis copiose producitur, et habendum videtur pro substantiae cujusdam organicae, adhuc ignotae, cum acido hyposulphurico combinatione.

Acidum oenothionicum, vix dubium est, quin aethere sulphurico producendo primas agat partes, quam ob rem omnes de aetherificatione theorias ante revelatam veram acidi oenothionici naturam dubias fore, persuasum habeo.

Non minus gas hydrogenium percarbonatum (quod vocant oelbildendes Gas) acidi sulphurici cum alcohole commixti ope productum, originem suam acido oenothionico debere videtur.

Vel ad accuratam medicaminum quorundam cognitionem acidum hocce alicujus momenti est, quum elixiro acido Halleri aliquam ejus copiam inesse, jam docuerit Vogel.

Iam vero, quum acidum hyposulphuricum praecipue tractandum proposuissemus nobis, non nisi studia subseciva erant, quae acido oenothionico tribui poterant; quam ob rem acidi hujus recensus in pauca modo redigatur.

Quum aliquamdiu jam a viris doctissimis maxima cura inquirantur vincula, quibus corporum forma crystallina cum indole chemica conjuncta contineatur, ne minimum quidem spero rejectum iri adjumentum ad explorationes de re sane gravissima, quam persuasum habeo fructuosissimam fore occupationem, quamdiu erunt, qui non vili gloriae ac lucri cupidine stimulati, sed sancto naturae leges divinitus institutas cognoscendi desiderio flagrantes, in dulcem ruant naturae amplexum.

Quamquam ad plurimas interrogationes de re, quam mihi tractandam sumpsi, sed eas quidem fortassis parum definite propositas, incerte et ambigue respondebat natura, quaedam tamen reddebat responsa, apta, quae argumentum praebeant huic dissertatiunculae, quam, tanquam primum studiorum meorum specimen, aequorum judicum indulgentiae offero. —

SECTIO I.

De acido hyposulphurico.

CAP. I.

Acidum hyposulphuricum a Welter et Gay-Lussac primo observatum.

§. 1.

Pauca tantummodo de acidi hyposulphurici historia enarranda sunt, quippe quum, quantum equidem scio, praeter Welter et Gay-Lussac nemo explorationes de hoc acido instituerit *).

Welter, quum, quae magnesiae nigrae, qua praeperando gas chlorino utebatur, insit oxygenii quantitas, acidi sulphurosi ope cognoscere studeret, phaenomena omnino inopinata observans, ea cum Gay-Lussac communicavit **), quo facto, institutis exactis tentaminibus, effici hac via acidum

*) Commentationem eorum de acido hyposulphurico v. in Annales de Chimie et de Physique. 1819. T. 10. p. 312. — (Versionem in ling. Germ. v. in Gilberts Annalen T. 65. p. 252, et in Schweiggers Journal T. 29. p. 182.).

**) „Dans le temps, que M. Welter dirigeait une manufacture de blanchiment, il essayait avec l'acide sulfureux l'oxide de mangaèse dont il se servait pour préparer le chlore, et il avait remarqué, contre l'opinion reçue, qu'il se formait un bisulfite neutre qu'il croyait être à base de peroxide. En me communiquant ce fait, il m'a invité à l'examiner, et

eousque plane incognitum cognoverunt, cui nomen dederunt „acide hyposulphurique" (a Gilbert in sermonem Germanicum aptissime versum „Unterschwefelsäure.")

Acidum hyposulphuricum liberum, (at aquae immixtum) ejusque cum kali, baryta, strontiana, calce et mangano oxydato combinationes exhibuerunt, acidi novi compositionem facta barytae hyposulphuricae analysi perceperunt ejusque proprietates demonstraverunt *).

Praeter inquisitionum harum praeclararum recensum, eaque, quae inde in diversa Chemiae compendia migravere, non aliam, quantum scio, hac de re habemus commentationem.

CAP. II.

Acidi hyposulphurici praeparatio.

§. 2.

Magnesiae nigrae, (Grau-Braunstein: scilicet Mangano hyperoxydato) in pulverem subtilem redactae, quinquies fere major aquae frigidae copia superfundatur et gas acidum sulphurosum, bene ablutum, immittatur, cui operationi aptissimum se praestitit mihi apparatus a Woulfe inventus. Incalescit aqua et mangani superoxydulati hydratici pulvis fuscus e magnesia nigra excernitur. Liquori, qui filtrando a residuo separatur, barytae hydrosulphuricae **) solutio addatur, quamdiu aliquid mangani sulphu-

nous nous sommes réunis dans mon laboratoire, à la Direction des poudres, pour faire ensemble cet examen." G - L.

*) De singulis hisce infra uberius sermo erit adjectis experimentis nostris. —

**) Barytam hydrosulphuricam suadente Stromeyer adhibui. Welter et Gay-Lussac baryta caustica usi sunt, cui tamen praecipitanti, ut monet Ber-

rati et barytae sulphuricae praecipitatur. Filtretur iterum et liquor fulvus amplae infundatur lagenae, cujus quod reliquum erit spatium repleatur gas acido carbonico, quod agitando a baryta facile absorbetur. Haec operatio adhibitis novis semper gas acidi carbonici portionibus repetenda, donec, decomposita baryta hydrosulphurica, colore plane destituta appareat solutio, quae coquendo satis concentrata filtrataque, quum refrigescit, barytae hyposulphuricae praebet crystallos, quae aquae iterum tepidae quam minima portione solvuntur et acido sulphurico, per triplicem fere aquae quantitatem diluto et refrigerato, cautissime praecipitentur: ita scilicet, ut nihil nisi acidum hyposulphuricum restet aquae immixtum.

CAP. III.

A e t i o l o g i a.

§. 3.

Si manganum hyperoxydatum afficitur acido sulphuroso, dimidiam illud oxygenii sui quantitatem, i. e. aequivalens unum *), huic cedens in manganum oxydatum abit.

Hoc quidem unum oxygenii aequivalens si jungitur uni acidi sulphurosi aequivalenti, quod scilicet unum sulphuris duaque continet oxygenii aequivalentia, facile intelligitur, effici acidum sulphuricum, cui unum sulphuris et tria oxygenii insunt aequivalentia.

zelius (Lärbok i Kemien. andra applagan. T. 2. p. LIX.), aliqua semper mangani oxydati copia effugit, a qua non nisi difficillime purgari potest baryta hyposulphurica. —

*) Sumamus, mangano hyperoxydato inesse oxygenii aequivalentia dua, scil. 35,99 Proc.; mangano hyperoxydulato aequivalens unum et dimidium, scil. 29,66 Proc; et mangano oxydato aequivalens unum, scil. 21,94 Proc. —

Mangani quidem oxydati, simul formati, oxygenium tertiae nimirum aequale erit parti oxygenii, quod acido sulphurico formato inerit, quare manganum sulphuricum oxydatum neutrale producetur.

§. 4.

At, si unum illud oxygenii aequivalens duobus jungitur acidi sulphurosi aequivalentibus, enascitur duorum sulphuris cum quinque oxygenii aequivalentibus combinatio; quae, quum acidum constituat singulare, et, habita oxygenii et sulphuris quantitatum ratione, medium inter acidum sulphuricum et sulphurosum obtineat locum, nomen a Welter et Gay-Lussac acidi hyposulphurici accepit.

§. 5.

Aquam vidimus, immisso mangano hyperoxydato et gas acido sulphuroso, incalescere. — In experimentorum meorum quibusdam temperatura inde a 16° C. usque ad 50° C. ascendit, quod mihi temperaturae incrementum calorico, quod gas acido sulphuroso infixum est, adsribendum videtur.

Si quis dicat, aquam puram vix incalescere, quum, quantum possit, absorbeat gas acidi sulphurosi, respondeo, aquae, acido sulphuroso saturatae, majorem esse, quam aquae purae calorici capacitatem.

§. 6.

Praeter manganum hyposulphuricum oxydatum, aliqua, nec tamen eadem semper, mangani sulphurici oxydati copia nascitur.

Maxima acidi sulphurici portio, quam accepi, erat ad acidi hyposulphurici simul nati quantitatem, ut 1 : 2, 7; minima ut 1 : 7, 4.

Welter et Gay-Lussac tentamina se, quibus vera acidi sulphurici origo explicaretur, non instituisse, profitentur.

Berzelius ne minimam quidem affirmat nasci acidi sulphurici quantitatem, si purum omnino adhibeatur manganum hyperoxydatum; quum

tamen semper fere magnesiae nigrae insit aliqua mangani hyperoxydulati hydratici copia, originem inde trahere acidum sulphuricum, quod praeter acidum hyposulphuricum semper formetur *).

§. 7.

Experimenta hac de re quaedam institui, quibus persuasum habeo, acidi sulphurici aliquam quidem partem mangani hyperoxydulati hydratici ope produci, ita tamen, ut manganum sulphurosum oxydatum simul producatur; majorem tamen partem mangano hyperoxydato originem suam debere; ita, ut absente etiam mangano hyperoxydulato, manganum sulphuricum oxydatum nasci possit.

I. Acidum susphurosum tardissime vidi solvens manganum hyperoxydulatum hydraticum fossile (Glanz-Braunstein) quod subtilissimum in pulverem redegeram; multo celerius illud, quod, manganum oxydatum hydraticum aëri atmosphaerico exponens, acceperam et acido nitrico diluto frigido purgaveram.

Formabantur acidum sulphuricum et hyposulphuricum, sed, ni fallor, multo major copia illius, quam si manganum hyperoxydatum adhibetur. Sed quum unum mangani hyperoxydulati aequivalens dimidium tantum oxygenii aequivalens acido sulphuroso possit tradere, non plus formabitur acidi sulphurici, quam quod dimidiae mangani oxydati, simul nati, copiae junctum, manganum sulphuricum oxydatum neutrale constituat.

II. Pars altera mangani oxydati dimidia in manganum sulphurosum oxydatum abit.

*) . . . „så att, om superoxiden är ren och fri från oxid, så uppkommer ingen ting annat, än ett neutralt mangan oxidul hyposulphat; Men då superoxiden sällan fås absolut ren, och fri från oxidhydrat, så får man tillika alltid en portion svafvelsyrad manganoxidul mekanisk inblandad."

Hac de re certior factus sum, quum manganum hyperoxydulatum e magnesia nigra secretum (v. §. 2.) acido sulphuroso tractarem, usque dum aliqua copia soluta fuerit. — Horis compluribus post odor sulphurosus evanuerat, sed instillatis liquori filtrato quibusdam acidi sulphurici diluti guttulis, acidum sulphurosum liberatum esse, odor indicavit.

Quum adhibita parva aquae quantitate experimentum hocce repeterem, mangani sulphurosi oxydati crystalli apparuerunt *).

III. Experimenta quatuor institui haec;

Magnesiae nigrae, bene siccatae, aqua infusa est et immissum gas acidum sulphurosum, quamdiu *facile* absorbebatur.

Residui et acidorum sulphurici et hyposulphurici productorum quantitatem cognovi **).

Ad producendam acidi hyposulphurici quantitatem repertam certa mangani hyperoxydati quantitas poscebatur, quam ob rem solutae praeterea magnesiae nigrae ope acidum sulphuricum formabatur.

At si repertam experimento acidi sulphurici quantitatem solum manganum hyperoxydulatum hydraticum ***) procreasset, magnesiae nigrae plus solutum esset, quam factum est.

Habita repertis hisce quantitatibus fide, facili ratiuncula invenies, quanta acidi sulphurici pars originem suam ducat a mangano hyperoxydulato hydratico, et quanta a mangano hyperoxydato.

*) Manganum sulphurosum oxydatum cum salibus quibusdam, exempl. gr. magnesia ammoniato phosphorica, id commune habet, quod, quum in sufficiente aquae copia nascatur, aliquamdiu huic inhaereat, sed crystallorum minimarum forma semel secretum, vix aqua vel calida resolvatur.

**) Liquorem in partes duas dividi, quarum unam, post additam aliquam acidi muriatici portionem, baryta muricata praecipitatam statim filtravi; alteram baryta caustica, tum acido carbonico tractatam, coxi, filtravi et acido sulphurico praecipitavi.

***) Mangano hyperoxydulato hydratico inesse aquae 10 Proc. posui.

	Magnesiæ nigræ quantitas.	Aquæ quantitas.	Residui quantitas.	Magnesiæ nigræ solutæ quantitas.	Acidi hyposulphurici quantitas.	Acidi sulphurici quantitas.	Ad producendum acidum hyposulphuricum mangani hyperoxydati quantitas poscitur.	Soluta præterea magnesiæ nigræ quantitas, cujus ope acidum sulphuricum formabatur.	Magnesiæ nigræ quantitas, quæ soluta esse deberet.	Acidi sulphurici e mangano hyperoxydulato hydratico procreati quantitas.	Acidi sulphurici e mangano hyperoxydato procreati quantitas.
	grm.	grm.	grm.	grm.	grm.	grm.	grm.	grm.	grm.	grm.	grm.
I.	3,829	14	3,030	0,799	1,013	0,135	0,627	0,172	0,927	0,019	0,116
II.	8,058	32	6,177	1,881	2,132	0,471	1,317	0,564	2,272	0,036	0,435
III.	3,468	12,4	2,474	0,994	0,900	0,288	0,556	0,438	1,196	0,105	0,183
IV.	4,335	15,4	3,109	1,226	1,451	0,206	0,896	0,330	1,354	0,090	0,116

Experimenta III et IV. adhibita ejusdem omnino generis magnesia nigra instituebantur, diversa tamen temperatura, quippe quae in exp. III. ad 50° C ascendit; in exp. IV. tamen, ne 7° C superaret, aquae frigidae ope cautum erat. —

Quum aliquam etiam acidi hyposulphurici copiam mangani hyperoxydulati hydratici ope formatam esse, verosimillimum sit, quantitates, columna 9 exhibitae etiam nimis parvae esse videntur.

§. 8.

Jam quaerebantur conditiones, a quibus major minorve acidi hyposulphurici quantitas (scilicet acidi sulphurici quantitati comparata) pendeat.

Major quantitas tribuenda videtur.

a) Inferiori liquoris temperaturae. (cff. experimenta III et IV.) Manganum hyposulphuricum oxydatum, quum temperatura, aquae ebullientis calorem paullo excedente decomponatur, (quamquam incolume 50° C. temperaturam sustinet), incalescente liquore difficilius produci, quam frigido, suspicari jam licuit a priori.

b) Minori copiae immixti mangani hyperoxydulati hydratici, quod minorem vidimus producere acidi hyposulphurici quantitatem, quam manganum hyperoxydatum.

Inde sequitur, experimenti initio maximam acidi hyposulphurici; experimenti fine maximam sulphurici quantitatem produci.

c) Magnesiae nigrae subtilius contritae.

d) Num majori minorive acidi sulphurosi concentrationi, dijudicare non audeo.

§. 9.

Non nisi addita aqua fit manganum hyposulphuricum oxydatum, nam acidum sulphurosum, Bussi methodo *) liquefactum quum magnesiae nigrae infunderam, integrum abiit in auras.

Testantibus Welter et Gay-Lussac neque plumbo hyperoxydato neque baryo hyperoxydato acidum hyposulphuricum producitur.

*) v. Ann. de Chim. et de Phys. T. 26. p. 63. seu Poggendorffs Annalen 1824. 6 St.

Quum acidum manganicum, quod methodo, a Frommherz inventa *) praeparaveram, acido sulphuroso tractarem, aliquam acidi hyposulphurici quantitatem accepi.

Praeterea substantiarum organicarum complurium ope nasci videtur ex acido sulphurico, qua de re infra loquemur.

CAP. IV.

De acidi hyposulphurici compositione ejusque proprietatibus.

§. 10.

Acidum hyposulphuricum duorum suphuris cum quinque oxygenii aequivalentibus esse combinationem, jam §. 4. vidimus; sed reliquum etiam est, ut, quibus ea assumptio nitatur experimentis, exponam.

Acido hyposulphurico ea insignis est proprietas, quod calefactum in acidum sulphuricum et acidum sulphurosum convertatur. Cum basibus conjunctum haud aliter sese habet, et ita quidem, ut salia sulphurica neutralia relinquantur, nec quidquam, nisi acidum sulphurosum, et quae forte affuerit aqua, emittantur.

Hac salium hyposulphuricorum per calorem mutatione Welter et Gay-Lussac facienda barytae hyposulphuricae analysi usi sunt.

Partes 100 barytae hyposulphuricae igni expositae barytae sulphuricae partes 70,097 reliquerunt: partes aliae 100 ejusdem substantiae admixto kali chlorico et kali carbonico ignitae et baryta mariatica praecipitae sunt. Barytae sulphuricae partes 138,3 acceptae, i. e. propemodum $70{,}097 \times 2$.

Hinc patet, salia hyposulphurica excalfactione ita decomponi, ut acidi sulphurosi aequivalens unum emittatur, relicto uno acidi sulphurici aequivalente cum basi conjuncto; unde sequitur, acidum hyposulphuricum sul-

*) v. Schweiggers Journal. 1825. H. 3.

phuris dua et quinque oxygenii aequivalentia continere, seu sulphuris unum et oxygenii dua et dimidium.

Quamquam Welter et Gay Lussac analysi hac instituta de acidi hyposulphurici compositione quantitativa vix dubium reliquerint, paucis tamen analysium quarundam a nobis institutarum mentionem faciamus, quibus idem omnino probatur.

I. Natri hyposulphurici partes 100 ignitae natri sulphurici partes 58,236 reliquerunt: salis ejusdem partes 100 acidi nitro-muriatici ope continuata digestione decompositae et baryta muriatica praecipitatae sunt. Barytae sulphuricae ita acceptae quantitas partibus natri sulphurici 118,25 respondebat; i. e. prope 58,263 $\times$ 2.

II. Barytam hyposulphuricam iisdem modis decomposui, quo facto barytae sulphuricae partes 69,908 et 141,14 obtinui.

Ex omnibus hisce efficitur, acidi hyposulphurici partes 100 compositas esse e

Sulphuris	partibus	44,584
Oxygenii		55,416
		100,000

§. 11.

Extra omnem dubitationem positum videtur, combinationes ita compositas, ut, quae basi insit oxygenii quantitas, quinquies superetur ab acidi hyposulphurici oxygenio, salia neutralia esse habenda; nam alcalia certe hyposulphurica, quamquam aqua solubilia, ne vestigia quidem monstant reactionis acidae, non afficiunt salia carbonica, nec certe baryta, strontiana et calx hyposulphurica majori baseos copiae jungi possunt.

Hinc efficitur, acidum hyposulphuricum revera esse quinque oxygenii cum duobus sulphuris aequivalentibus combinationem, nec igitur cum ceteris tribus *) sulphuris acidis una serie esse collocandum.

*) Acidum hyposulphurosum quod attinet, nondum in aprico esse videtur, an duorum sulphuris cum duobus oxygenii aequivalentibus, an unius sulphuris cum uno oxygenii aequivalente combinatio sit habendum.

Non enim, nisi salia illa supra dicta acidula essent, uno quidem baseos aequivalente cum duobus acidi aequivalentibus juncto, acidum hyposulphuricum ex sulphuris uno et oxygenii duobus et dimidio aequivalentibus compositum haberi posset.

Acidi hyposulphurici igitur aequivalens $= 9{,}023$ reperitur; (posito oxygenio $= 1$).

Berzelius pro designando acido hyposulphurico formulam $\ddot{S}\dddot{S}$ praescribit. —

§. 12.

Jam a Welter et Gay-Lussac, acidum hyposulphuricum pro unius acidi sulphurici aequivalentis cum uno acidi sulphurosi combinatione haberi posse, notatum est.

Thenard *) opinionem hanc verosimilem sibi visam propter facillimam acidi hyposulphurici in acida illa conversionem, affirmat.

Jam tamen, quum tantopere acidum hyposulphuricum differat ab acido sulphurico et sulphuroso, ut, quibus acida haec maxime insignibus gaudent rationibus, acidum hyposulphuricum omnino careat, (qua de re vide §. 13.) me excusatum iri spero, si opinionem modo exhibitam vix persuadere mihi possum, sed acidum hyposulphuricum pro primitivo binaria sulphuris cum oxygenio combinatione habeo.

§. 13.

Acidi hyposulphurici proprietates.

1) Acidum hyposulphuricum aquae expers omnino sisti non posse videtur; nam certe, ratione §. 2. exposita praeparatum, hydraticum est, nec integrum nimiam fert concentrationem. Si enim in vacuo, graduum 10 temperatura, acidi sulphurici ope supra gravitatem spec. 1, 347 concentratur, testante Gay-Lussac in acidum sulphuricum et sulphurosum convertitur eodem modo, quo calefactum destrui vidimus pag. 15.

*) v. Thenard. Traité de Chimie ed. 4. Tom. 2.

2) Acidum hyposulphuricum hydraticum omnino inodorum est liquidum, saporis acidissimi.

3) Nec ipsum nec salia ejus praecipitantur barytae, strontianae, calcis et oxydi plumbici solutionibus.

4) Nec a Chlorina, nec acido nitrico nec nitroso, frigidis certe, afficitur quamquam a calidis iis in acidum sulphuricum convertitur.

5) Acidum manganicum, quod ratione a Frommherz praescripta paraveram, ab acido sulphuroso illico destructum est (v. pag. 15.); ab acido vero hyposulphurico et natro hyposulphurico vel plurium dierum spatio omnino non afficiebatur.

6) Acidum et salia hyposulphurica neque hydrargyrum e solutione nitrica oxydulata, nec platinam nec aurum e solutionibus nitro-muriaticis reducere reperi.

7) Salia hyposulphurica argentum nitricum oxydatum non praecipitant, cujus solutionem a salibus sulphurosis, formato argento sulphurato, praecipitari constat.

8) Acidum hyposulphuricum minio infusum plumbum oxydatum solvit relicto plumbo hyperoxydato.

9) Zincum et ferrum expedito gas hydrogenio dissolvit, integrum manens.

10) Natrum hyposulphuricum aqua solutum post diuturnam cum floribus sulphuris digesionem omnino immutatum reperi.

11) Nec acidum hyposulphuricum, nec salia ejus ab acido hydrosulphurico et salibus hydrosulphuricis mutantur.

12) Non magis ab acido et kali hydriodico.

13) Acidum hyposulphuricum violarum pigmentum rubefacit, etiam tum, quum acidi sulphurosi ope colore destitutum fuerit.

Salia hyposulphurica neutralia, quaecunque adhuc innotuere, aqua solubilia sunt, et pluria eorum facillime crystallisata obtinentur. Hae quidem salium hyposulphuricorum crystallisationes omnino propriae et maxime insignes opinionem, acidum hyposulphuricum esse ex acido sulphurico et sulphuroso compositum, etiam quodammodo improbare videntur.

§. 14.

Berzelius, num acidum hyposulphuricum a lege communi, qua acida cum basibus combinantur, eodem modo aberret, quo acidum phosphoricum, arsenicum et nitricum, quaestionem proponit. — Aberrare profecto videtur, spectata acidi hyposulphurici cum oxydo cuprico combinatione basica (quam infra videbimus) ita composita, ut quae acido insit oxygenii quantitas sit ad baseos oxygenium, ut 5: 4.

CAP. V.

De salibus hyposulphuricis in universum.

§. 15.

Ad eas jam delati sumus explorationes, quae tanta me cepere dulcedine sua, ut non sine aliquo dolore, necessitati cedens, quamdiu conscribendo divulgandoque ea, quae hucusque observavi, detineor, eas intermittam. Salia hyposulphurica dico.

Quae de indole eorum chemica dicenda erant, ea jam cap. IV. exhibui, quum integra perspicuitate ab acidi proprietatum recensu sejungi non possent.

Ceterum etiam adnotandum est, omnia fere salia hyposulphurica virtute, crystallographo maxime commoda, excellere ea, quod aëris atmosphaerici aditum integra ferant, neque efflorescant, nec humescant.

Crystallogica quod attinet, me methodum a Hausmann praescriptam *), tam facilitate et commoditate, quam definitionum acumine insignem adhibuisse, vix opus est, ut moneam.

*) cf. Hausmann Untersuchungen über die Formen der leblosen Natur. Erster Band.

§. 16.

Antequam ad singularium salium hyposulphuricorum perlustrationem transeamus, paucis exponendum videtur, quibus methodis usi optimas crystallos obtinerimus.

a) Evaporatione spontanea;

b) Tardissima solutionis calidae concentratissimae refrigeratione.

Primam methodum feliciter adhibui, si res mihi erat cum salibus hyposulphuricis praesertim iis, quae altum temperaturae gradum diu manentem integra non sustinent; sed admodum longa est: Quis per plures forte menses lubenter alicujus modo magnitudinis crystallos obtinendas expectabit?

Quod ad methodum alteram attinet, profecto miror, tam raro eam hucusque adhibitam esse, nec, quantum scio, usquam aliter, quam parata maxima solutionis calidae concentratae copia, nimirum tarde refrigescente; uti fit in officinis chemicis.

Eundem finem alia ratione, quae etiam, ubi parvae modo adsunt salium quantitates, commoda est, assecutus sum. — Haec est.

Cucurbitam (Kolben) vitream, fervida salis solutione, propemodum saturata, replètam et subere non nimis arcte clausam, immisi in apparatum, quem eum in finem confeci, hunc. v. fig. 1.

Cylindrum e charta densata (Pappe) confectum, altitudinis pedis unius, diametri pollicum octo, circumdedi cylindris octo concentricis e charta confectis, ita tamen, ut inter binos linearum duarum spatium aëre repletum relinqueretur. Operculum fundos octo continet parallelos, itidem paullulum distantes.

Quod inter cucurbitam et cylindrum reliquum erat spatium, seu lana arborea, seu arena usque ad 100° C. calefacta, replevi. — In apparata hoc, frigido in loco posito, non ante praeteritas horas 8 - 12 solutio refrigescebat, quo temporis spatio magnae pulcherrimaeque crystalli formari solebant.

CAP. VI.

De salibus hyposulphuricis singulis.

I.

Kali hyposulphuricum.

§. 17.

Praeparatio.

Calidam calcis hyposulphuricae solutionem kali carbonico basico praecipitavi et liquidum coquendo concentratum in apparatum meum, modo descriptum, immisi, quo facto egregias obtinui crystallos.

§. 18.

Proprietates.

Kali hyposulphuricum in aquae ebullientis partibus 1,58 solubile; sub 16° C temperatura partibus 16,5 *). — Alcohole insolubile.

Sapor purissime amarus.

Crystalli nec efflorescunt nec humescunt; calefactae vehementer decrepitant.

Kali hyposulphurici crystallisationem **) figura 3 exhibui; scilicet prisma dodecagonum planis septem terminatum.

Crystallisationem hanc accuratius inquirens intelliges, systema ejus crystallinum esse trimetricum. Plana quatuor P angulis aequalibus in axem inclinata atque ita ad plana *e* applicata sunt, ut anguli plani horum sint

*) Haec ita intelligantur: Kali hyposulphurici pondus unum aqua solutum est et solutio coquendo concentrata usque dum apparuerunt crystalluli; quo facto solutionem aequare pondera 2,58 reperi. Eandem solutionem per duodecim fere horarum spatium 16° C. temperaturae exposui, et, quam certa liquoris reliqui copia etiam continebat salis quantitatem, cognovi.

**) „L'hyposulfate de potasse cristallise en prismes cylindroïdes, terminés par un plan perpendiculaire à leur longeur." (Welter et Gay-Lussac).

= 90°: quam ob rem plana illa P pro iis haberi possunt, quae octaëdrum rhombicum primarium constituant, planaque *e* pro truncaturis verticalibus marginum baseos primariorum. Mutuam planorum *e* inclinationem reperi = 119° 54′ et 60° 6′. Planorum P in plana *e* inclinationem = 126° 39′ *).

Pro determinandis octaëdri rhombici primarii dimensionibus veritatem prope accedere videtur ratio

$$B'E : EC : CA \;^{**} = 10 : \sqrt{299} : \sqrt{166}$$

qua posita formae primariae anguli inveniuntur hi;

Planorum primariorum in axem inclinatio	=	53° 18′
Anguli marginum baseos	=	73° 24′
Anguli marginum lateralium majorum . .	=	145° 10′
Anguli marginum lateralium minorum . .	=	117° 40′
Anguli baseos	=	119° 55′ et 60° 5′

Crystallisationes, quas hucusque observavi, plana exhibuerunt haec;

P. A. B′. B. E. $BA\frac{1}{2}$. $BB'\frac{1}{3}$.

occurrentia combinationibus his

1)	8 P.	2 A.	2 B′.	2 B.	4 E	4 $BA\frac{1}{2}$		
	P	a	b′	b	e	n		
2)	2 P.	2 P′.	2 A.	2 B′.	2 B.	4 E.	2 $BB'\frac{1}{3}$	
	P	P′	a	b′	b	e	h	
3)	8 P.	2 A.	2 B′.	2 B.	4 E.	4 $BA\frac{1}{2}$.	4 $BB'\frac{1}{3}$	(fig. 3.)
	P	a	b′	b	e	n	h	

*) Mensiones hasce feci adhibito goniometro reflectorio accuratissimo ab Accum et Garden confecto, quod usui meo permittere placuit clarissimi Stromeyer liberalitati.

**) v. Hausmann Untersuchungen über die Formen der leblosen Natur. Tab. II. fig. 34.

Mutuae planorum inclinationes hae sunt;

e ratione $10 : \sqrt{299} : \sqrt{166}$ deductae	mensione goniometri reflectiorii ope instituta repertae.
P — P = 145° 10′	145° 13′
P — a = 143° 18′	143° 20′
P — e = 126° 42′	126° 39′
P — n = 145° 14′	145° 24′
a — n = 143° 15′	143° 20′
b′ — e = 149° 57′	149° 57′
e — h = 150° 1′	150° 8′
b — h = 150° 1′	149° 57′

Quum anguli baseos octaëdri rhombici primarii tam paullum a 60° et 120° differant, combinatis planis P et BA½ efficeretur crystallisatio dodecaëdrum bipyramidale proxime accedens. Spectatis hisce formae proprietatibus, kali hyposulphuricum simillimum est kali sulphurico. At alia etiam eximia substantiarum harum systematibus crystallinis intercedit propinquitas, quod scilicet, si in kali hyposulphurici ratione fundamentali EC : CA = $\sqrt{299} : \sqrt{166}$ (planorum P in axem inclinationem = 53° 18′ experimente) duplicatur membrum alterum ($\sqrt{166}$), angulus inde deductus = 33° 51′ proxime accedat eum, quo kali sulphurici plana primaria in axem inclinantur, quem = 33° 33′ reperi. Hoc eo memorabilius est, quum neque kali hyposulphuricum, ut paragrapho sequenti videbimus, neque sulphuricum aquam contineant crystallinam, et omnis igitur, quae substantiarum harum crystallisationibus intercedit ratio, diversae acidorum compositioni quantitativae debeatur.

§. 19.

Constitutio chemica.

Ad cognoscendam salis hujusce constitutionem, grammata 2,323 igni exposita sunt, quo facto kali sulphurici grammata 1,684 accepta sunt, quibus grammata 2,290 kali hyposulphurici respondent, i. e. 98,61 Proc.

Aquae igitur quantitas (= 1,39 Proc.) tam parva, ut mechanice eam crystallis inhaesisse, verosimillimum sit.

Kali hyposulphurici crystallisati partes 100 igitur continent

	Secundum analysin.	Revera.	Aequivalentia.
Kali	39,86	40,43	1 = 6,12
Acidum hyposulphuricum	58,75	59,57	1 = 9,02
Aquam	1,39		
	100,00	100,00	1 = 15,14

Secundum Berzelii methodum Hyposulphatis Kalici formula est $\ddot{K}\,\overset{\cdot\,\cdot\,\cdot\,\cdot\,\cdot}{SS}{}^{2}$; atomi pondus = 2984,47 *).

II.

Natrum hyposulphuricum.

§. 20.

Praeparatio.

Substantiam hanc eodem modo, quo kali hyposulphuricum, sed adhibito natro carbonico basico accepi. Ebullitionem quoque integra fert. Adhibito apparatu meo magnas pulcherrimasque crystallos obtinui planis perfectissime formatis, limpidissimas, guttularum roralium instar.

Quum magnas velis natri hyposulphurici obtinere crystallos, in solutionem calidam concentratam substantiae hujus crystallum, vel parvam, injicias, nam omisso hoc saepissime accidit, ut non, antequam solutio paene refriguerit, incipiat crystallisatio, et brevi temporis spatio perficiatur; quo casu parvae modo fiunt crystalli.

§. 21.

Proprietates.

Natrum hyposulphuricum in aquae ebullientis partibus 1,1 sulubile est, sub 16° C. temperatura partibus 2,1. Ab alcohole non solvitur. Sa-

*) 2984,47 aliquantulum differt a 15,14 × 200, nam a Berzelio kali atomus = 1179,83 ponitur.

por singularis, amarus. Crystalli non efflorescunt neque humescunt; excalfactae leviter decrepitant.

Natrum hyposulphuricum crystallisatum prismata exhibet tetragona, quae primo quidem intuitu rectangularia esse credas. At spectata planorum ceterorum combinatione, extra omnem dubitationem videtur positum, substantiae hujus systema crystallinum trimetricum esse, et plana prismatis, marginibus baseos octaëdri rhombici primarii verticaliter detruncatis, nasci. Margines enim prismatis laterales duo oppositi saepissime occurrunt detruncati; terminatur prisma planis decem, quorum quina margines constituunt parallelos. (v. fig. 2)

Angulos marginum adhibito goniometro reflectorio accurate mensus sum atque ita marginum prismatis lateralium angulos aliquantulum diferre a 90°, reperi.

Iam vero, quum plana P ita sint ad plana lateralia prismatis applicata, ut anguli plani horum per combinationem cum planis illis recti fiant, plana P pro planis primariis haberi possunt.

Angulos, quibus plana prismatis lateralia in se mutuo inclinantur, reperi = 90° 38′ et 89° 22′; inclinationem planorum P in plana illa *e* = 130° 9′.

Posita ratione fundamentali

$$B'E : EC : CA = \sqrt{220} : \sqrt{15} : \sqrt{161}$$

iidem fere anguli reperiuntur, scilicet

Angulus inclinationis planorum primariorum in axem	=	49° 46′
Anguli marginum baseos	=	80° 28′
Anguli marginum lateralium majorum	=	125° 58′
Anguli marginum lateralium minorum	=	125° 18′
Anguli baseos	=	90° 40′ et 89° 20′

Crystallisationes, quas observavi, plane haec continebant

P. B′. D.′ E. BD′ 2.

Combinationibus his

1) 8 P. 4 D′. 4 E. 8 BD′ 2
P d′ e o

2) 8 P. 2 B′. 4 D′. 4 E. 8 BD′ 2. (fig. 2.)
P b′ d′ e o

Mutuae planorum inclinationes

e ratione fundamentali deductae sunt.	Mensione repertae sunt.
P — P (min.) = 125° 18′	125° 18′
P — e = 130° 14′	130° 9′
P — d′ = 152° 59′	152° 54′
P — o = 161° 27′	161° 23′
e — b′ = 135° 20′	135° 12′
e — e = 90° 40′	90° 38′
et = 89° 20′	89° 22′
d′ — b′ = 121° 3′	121° 6′
d′ — d′ = 117° 54	118° 0′

Crystallisationem hanc a natri sulphurici hydratici crystallisatione omnino diferre, patet; num a natri sulphurici aquae expertis crystallisatione differat, dijudicare non possum, quippe quae nondum satis explicata sit *). Non magis convenit cum crystallisationibus natri sulphurici aciduli duabus, a Thomson descriptis. **)

Natrum hyposulphuricum duplici gaudet lamellarum meatu maxime insigni, planis *e* parallelo.

*) v. Mohs Grund-Riß der Mineralogie T. 2. p. 42.

**) v. Annals of Philosophy by Children and Philipps. New series. December 1825. p. 437. Thomson crystallisationes exhibet salium duorum, quorum unum continere acidi sulphurici aequivalentia $1\frac{1}{2}$ et natri aequivalens 1; alterum acidi sulphurici aequivalentia 2, natri 1 et aquae 4, reperit.

Crystallorum harum lamellae spectatis phaenomenibus iis opticis, quae substantiae plures crystallinae lumini polarisato expositae monstrant *), maxime insignes sunt. Clarissimus *C. M. Marx* nuper adhibito apparatu suo ad demonstranda phaenomena ea maxime commodo, natri hyposulphurici rationes cognovit. Si lamellae planis *e* paralleliter defissae adhibebantur, annuli iricolores pulcherrimi apparebant. Lamina contra horizontaliter crystallis excisa et polita annulos illos non monstrabant.

Natrum hyposulphuricum crystallisatum dua continet aquae aequivalentia. (Vide additamentum).

III.

Ammonium hyposulphuricum.

§. 22.

Praeparatio.

Ammonium hyposulphuricum facili opera e baryta hyposulphurica addito ammonio sulphurico praeparatur. Liquor coquendo concentrari potest. Postremo tamen evaporatione spontanea usus sum, sed ne hac quidem via mediocres crystallos accepi.

§. 23.

Proprietates.

Ammonium hyposulphuricum apud 16° C. temperaturam aquae partibus 0,79, labante temperatura, solvitur; insolubile alcohole.

Sapor refrigerans, natri sulphurici sapori similis.

Ammonium hyposulphuricum neque deliquescit, neque fatiscit. Altiori expositum temperaturae gradui aquam primo emittens non liquescit, mox acidum sulphurosum nec non aliquam ammonii quantitatem expedit; residuum jam liquefactum acida reactione gaudet.

Crystallos obtinui prismaticas tam tenues tamen, ut accuratam formae definitionem non admiserint.

*) v. Brewster on the laws of polarisation and double refraction in regulary crystallised bodies. Philosophical Transactions. 1818, p. 199.

§. 24.

Constitutio chemica.

Ammonii hyposulphurici crystallisati grm. 1,034 addita parva acidi nitrici quantitate excalfactum, celeriter oxygenatum est. Liquorem aqua dilutum et ammonio caustico paene neutralisatum plumbo nitrico praecitavi. Plumbi sulphurici grm. 2,861 accepta respondentia ammonii hyposulphurici grammati 0,8434; i. e. 81,56 Proc. — Aquae igitur quantitas = 18,44 Proc. reperta. Sequitur, ammonii hyposulphurici crystallisati partes 100 continere

	Secundum analysin.	Revera.	Aequivalentia.
Ammonium	15,70	16,03	1 = 2,15
Acidum hyposulphuricum .	65,86	67,25	1 = 9,02
Aquam	18,44	16,72	2 = 2,25
	100,00	100,00	1 = 13,42

Secundum Berzelii methodum Hyposulphatis Ammonici cum Aqua formula est $\dot{N}H^6 \dddot{S}S + 2$ Aq. Atomi pondus = 1344,29.

IV.

Baryta hyposulphurica.

A.

Hydratum primum.

§. 25.

Praeparatio.

De barytae hyposulphuricae praeparatione quae dicenda erant, jam § 2 exhibui. Hujus quoque substantiae apparatus meus egregias mihi crystallos suppeditabat, praesertim, quum quatuor fere salis hujus libras in promtu haberem.

§. 26.

Proprietates *).

Baryta hyposulphurica in aquae bullientis parte 1,1 solubilis, sub 18° C. temperatura partibus 4,04; et testante Gay-Lussac sub 8°,14 temperatura partibus 7,17. Alcohole insolubilis. Sapor amarus quodammodo adstringens.

Crystalli neque fatiscunt, neque deliquescunt; calefactae vehementer decrepitant.

Substantiae hujus crystallisationum explicatio, diversarumque formarum occurrentium ad unam eandemque formam primariam relatio tantis laborat difficultatibus, ut, praesertim quum ne ullam quidem crystallum perfectam obtinuerim, in sola hucusque formarum mihi observatarum descriptione acquiescam.

Cristallisationes omnes facile distribuuntur in familias duas, tam planorum combinatione, quam universo typo maxime diversas; quamquam constitutio chemica, quantum equidem video, utrisque eadem sit; simplex quoque ambabus lamellarum meatus, ejusdem valoris.

Familia 1.

Crystallisationem hanc figuris 4 et 5 ab utraque parte adspectatam exhibui. Prismata sunt tetragona, quae primo quidem intuitu rectangularia esse videntur, planisque compluribus, ut monstrat figura, terminantur. At angulos marginum prismatis paullum differre a 90° reperi, quae quidem res maximam affert difficultatem. Formas hasce observatas partes modo verae

*) De ejus proprietatibus Welter et Gay-Lussac haec memorant: „Ce sel se présente en criștaux eclatans, dont la forme est un prisme quadrangulaire, qui nous a paru terminé par un grand nombre de facettes. Il ne s'altère point à l'air, ni même dans le vide desséché par l'acide sulphurique; 100 p. d'eau à la temperature de 8°,14 en dissolvent 13,94. Cette dissolution n'est point alterèe par le chlore. Il dècrèpite très-fortement: une chaleur peu elevèe suffit pour le decomposer; il se dègage de l'acide sulphureux, et il reste du sulphate neutre de baryte.

crystallisationis esse, non minus, quam systema crystallinum trimetricum esse, patet. E formae tamen natura suspicari licet, dimidiatam hic planorum combinationem locum habere, uti exempl. gr. in Augitae crystallisatione observatur.

Adhibito Goniometro reflectorio angulos marginum reperi hos:

Marginis	t — r	= 90° 45′
—	s — r	= 89° 15′
—	s — u = s — v	= 116° 45′
—	r — u = r — v	= 108° 15′
—	t — y = t — z	= 130° 39′
—	t — o = t — q = s — w = s — x	= 137° 42′

Margines, qui paralleli esse videntur, hi sunt:

t — r ‖ r — s
r — y ‖ y — o
r — z ‖ z — q
t — o ‖ t — q ‖ s — w ‖ s — x

Lamellarum meatus insignis plano *r* parallelus.

Planis inferioribus horizontalibus crystalli ad alias, saepissime ejusdem familiae crystallos adnati esse solent, formatis gemellis; ita scilicet, ut individui unius planum *t* cum plano *s* alterius combinetur.

Familia 2.

Crystallisatio haec saepissime occurrens, (v. fig. 6) quae planorum combinatione ab ea, quam modo descripsimus, maxime differre videtur, eo praecipue insignis est, quod in omnibus fere crystallis plana convexa inveniantur. Haec quidem plana convexa pulcherrime figurata sunt, et insigni laevitate ac nitore gaudent, vitrorum convexorum instar. At plana haec omnino inaequaliter curvata sunt et situs eorum in diversis crystallis diversus. (In figura 6 planorum convexorum situm lineis curvis designavi.)

Plana cetera non curvata quod attinet, praeter ea, quae in fig. 6 (literis *a*, *P*, d′, n, insignata) exhibui, multa etiam in diversis crystallis occurrunt, quae, ne nimis complicaretur figura, omisi.

Planorum inclinationes hae sunt:

Plani	a in d′	inclinatio	=	108° 39′
—	P - d′	—	=	138° 20′
—	P - a	—	=	103° 42′
—	a - n	—	=	127° 32′

Haec quidem plana ad octaëdrum rhombicum facile referri possunt; ita scilicet, ut plana *P* pro primariis, plana *d′* pro marginum lateralium majorum truncaturis, planaque *a* pro apicum terminalium truncaturis habeantur; quibus positis planorum primariorum in axem inclinatio = 13° 42′, et anguli baseos formae primariae = 93° 34′ et 86° 26′ reperirentur; et plana *n* pro planis AB 2 haberi possent. At nimis vaga opinio, quam quae hoc loco uberius ad calculos revocetur.

Lamellarum meatus insignis plano *a* parellelus.

Utriusque familiae crystalorum lamellae (scilicet planis *r* et *a* paralleliter defissae) lumini polarisato expositae annulos iricolores maxime distincte monstrant.

§. 27.

Constitutio chemica.

Welter et Gay-Lussac barytae hyposulphuricae partes 100 ignientes, barytae sulphuricae partes 70,097 obtinuere. Equidem salis ejusdem 0,874 grm. igni exposui et barytae sulphuricae grm. 0,611 accepi, i. e. 69,908 Proc.

Barytae hyposulphuricae partes igitur continent

	Secundum W. et G-L.	Secundum analysin meam.	Revera	Aequivalentia.
Barytam	46,03	45,93	45,92	1 = 9,57
Acidum hyposulphuricum	43,41	43,31	43,30	1 = 9,02
Aquam	10,56	10,76	10,78	2 = 2,25
	100,00	100,00	100,00	1 = 20,84

Secundum Berzelii methodum Hyposulphatis Barytici cum Aqua formula est $\ddot{B}a\ \dot{\ddot{S}}\dot{S}^2 + 4$ Aq. Atomi pondus = 4171,57.

B.

Hydratum alterum.

§. 28.

Praeparatio

Quum reliquam barytae hyposulphuricae solutionem crystallis decantatam (v. §. 26.) per aliquot dierum spatium in aperto vase aëri libero sub 5° C. temperatura exposuissem, sane miratus sum, crystallos reperiens satis magnas, ab iis, quae modo descripsimus, omnino diversas.

§. 29.

Proprietates

Hydratum hoc alterum eo praecipue insigne est, quod crystalli omnino pellucidae calidiore loco fatiscentes celeriter opacae fiant, integra tamen forma, manente etiam quodammodo planorum nitore. Vasi tamen humido inclusae, vel calido in loco diu pellucidae servari possunt.

Calefactae non liquescunt et integra forma, quamquam diruptae aliquantenus, in barytam sulphuricam convertuntur. Hydratum alterum hocce, crystallisationem quod attinet, a hydrato primo maxime differt. Crystalli enim prismata sunt tetragona obliqua, (geschoben), terminata planis quatuor, quae angulis aequalibus in plana illa inclinantur, (v. fig. 7) unde, systema crystallinum trimetricum esse patet; ita scilicet, ut plana prismatis lateralia margines baseos formae primariae verticaliter detruncent. Quumque margines, planorum P cum planis *e* combinatione constituti horizontales sint, plana P pro primariis habeantur.

Mutuas planorum prismatis lateralium inclinationes, adhibito Goniometro Hauyano = 102° et 78° reperi; planorum P in plana *e* inclinationem = 145°

Rationem fundamentalem

$$B'E : EC : CA = \sqrt{42} : 8 : \sqrt{132}$$

ponamus, quae octaedri rhombici primarii angulos praebet hos;

Planorum primariorum in axem inclinatonem	= 34° 51′
Angulos marginum baseos	= 110° 18′
Angulos marginum lateralium majorum . .	= 117° 48′
Angulos marginum lateralium minorum . .	= 100° 2′
Angulos baseos	= 101° 58′ et 78° 2′

Plana praeter *P* et *e* nulla occurrerunt, scilicet

8 P. 4 E (fig. 7.)
P e

Planorum inclinationes

e ratione $\sqrt{42} : 8 : \sqrt{132}$ deducuntur.		mensione repertae sunt.
P — P (major)	= 117° 48′	117°
P — e	= 145° 9′	145°
e — e	= 101° 58′	102°
	et 78° 2′	78°

Non possum, quin paucis magnam exponam crystallisationis hujus propinquitatem cum barytae sulphuricae octaëdro rhombico primario. Anguli enim baseos barytae sulphuricae = 101° 32′13″ et 78° 27′47″ sunt; planorum primariorum in axem inclinatio = 25° 39′32″. At barytae hyposulphuricae ratione fundamentali, $8 : \sqrt{132}$, ita mutata, ut membrum primum bis, alterum ter sumatur, angulus inclinationis planorum primariorum in axem = 25° 57′ reperitur.

§. 30.

Compositio chemica.

Substantiae hujus grm. 0,596 calefactum barytae sulphuricae grm. C,380; ejusdem grm. 0,503 ignitum barytae sulphurieae grm. 0,321 reli-

quit. Partes 100 igitur sumpto medio arithmetico partes 63,787 reliquerunt, atque igitur continent

	Secundum analysin.	Revera.	Aequivalentia.
Barytam	41,88	41,44	1 = 9,57
Acidum hyposulphuricum	39,49	39,08	1 = 9,02
Aquam	18,63	19,48	4 = 4,50
	100,00	100,00	1 = 23,09

Secundum Berzelii methodum Hyposulphatis Barytici fatiscentis (?) formula est $\ddot{B}a\ \dot{\ddot{S}}\dot{S}^2 + 8$ Aq. Atomi pondus = 4624,64.

Substantiae ejusdem grm. 0,829 fatiscendo aquae grm. 0,073 emisit, i. e. 8,80 Proc.; unde patet, hydratum hoc alterum fatiscendo in hydratum primum abire.

V.

Strontiana hyposulphurica

§. 31.

Praeparatio.

Stontianam hyposulphuricam eodem modo, quo barytam hyposulphuricam (v. §. 2), adhibita tamen strontiana hydrosulphurica, praeparavi, maximas quoque hujusce salis crystallos accepi.

§. 32.

Proprietates *).

Strontiana hyposulphurica in 1,5 aquae bullientis partibus solubilis; in 16° C temperatura partibus 4,5. Alcohole insolubilis.

Saporis amari.

Non fatiscens, neque deliquescens, fervefacta leniter derepitans. Crystallisationem ejus figura 8 repraesentat; scilicet tabulam regulariter hexago-

*) „Les cristaux de l'hyposulfate de strontiane sont très petits; ils nous ont paru des lames hexaèdres, a bords alternativement inclinés en sens contraire, semblables a celles qu'on formerait dans un octaèdre par des sections parallèles a deux de ses faces opposées.“ (Welter et Gay-Lassac).

nam, lateribus acuminatam. Hinc patet, systema crystallinum ejus esse monotrimetricum, et aptissime quidem crystallisationem hanc ad dodecaëdrum bipyramidale, planorum *P* combinatione constitutum, referri.

Plana P quum in omnibus crystallis meis imperfectius figurata accuratissimam non admiserint mensionem, reperti per Goniometrum reflectorium marginum horizontalium P - P anguli inter 120° ± 30′ vacillabant. Ponamus igitur, angulum hunc aequare 120°, cui repondet ratio

$$EC : CA \,^{*)} = 1 : \sqrt{3}.$$

Hinc deducuntur

Planorum primariorum in axem inclinatio	=	30°
Anguli marginum baseos	=	120°
Anguli marginum lateralium	=	128° 40′

Plana praeter P et A nulla observavi; scilicet

12 P. 2 A. (fig. 8.)
P a

Lamellarum meatus maxime imperfectus planis *a* parallelus.

Ne ullam quidem accepi crystallum satis pellucidam, quae experimenta optica admiserit.

§. 33.

Constitutio chemica.

Salis hujus grm. 1,787 igniens strontianae sulphuricae grm. 1,032 accepi. Strontianae igitur hyposulphuricae crystallisatae inest

	Secundum analysin.	Revera.	Aequivalentia.
Strontiana	32,54	32,37	1 = 6,47
Acidum hyposulphuricum	45,36	45,13	1 = 9,02
Aqua	22,10	22,50	4 = 4,50
	100,00	100,00	1 = 19,99

*) v. Hausmann Untersuchungen über die Formen der leblosen Natur. Tab. II. fig. 35

Secundum Berzelii methodum Hyposulphatis Strontici cum Aqua formula est $\ddot{S}r\ \overset{\vdots\,.\,\vdots}{SS}{}^{2} + 8$ Aq. Atomi pondus $= 4005{,}38$.

VI.

Calx hyposulphurica.

§. 34.

Praeparatio.

Calcem hyposulphuricam facillime eadem via, qua barytam hyposulphuricam obtinui; adhibito lacte calcis. Etsi calce maxime impura, qua oppidi hujusce caementarii praeparando arenato utuntur, sumpta, prima tamen crystallisatione purissimae accepi calcis hyposulphuricae crystallos maximas.

§. 35.

Proprietates *).

Calx hyposulphurica in aquae ebullientis parte 0,8; sub 19° C. temperatura vero partibus 2,46 solubilis. Ab alcohole non solvitur, sed aliquam aquae quantitatem ei cedere videtur.

Sapor pure amarus.

Huic quoque substantiae, ut neque fatiscat, neque deliquescat, contingit.

Crystallisationem ejus maxime sane memorabile est, cum strontianae hyposulphuricae crystallisatione, modo descripta, penitus convenire. Sed plana P in omnibus crystallis meis tam imperfecte figurata sunt, ut angulum marginum baseos modo = 119°, modo = 121° reperirem.

Laminum meatum planis *a* parallelum mediocris valoris inveni. Crystalli hae lumini polarisato expositae annullos iricolores pulcherrimos praebent.

*) „L'hyposulfate de chaux se présente en lames hexagonales regulières, groupées ordinairement de manière à former des rosaces." (Welter et Gay-Lussac).

§. 36.

Constitutio chemica.

Calcis hyposulphuricae grm. 1,800 ignita calcis sulphuricae grm. 0,9045 praebuerunt, i. e. 50,25 Proc. Partes 100 igitur complectuntur

	Secundum analysin.	Revera.	Aequivalentia.
Calcem	20,87	20,84	1 = 3,56
Acidum hyposulphuricum	52,89	52,82	1 = 9,02
Aquam	26,24	26,34	4 = 4,50
	100,00	100,00	1 = 17,08

Secundum Berzelii methodum Hyposulphatis Calcici cum Aqua formula est $\dot{C}a\ \dddot{S}S^2 + 8\ Aq$. Atomi pondus = 3422,84.

VII.

Magnesia hyposulphurica.

§. 37.

Praeparatio.

Substantiam hanc, magnesiam sulphuricam miscendo barytae hyposulphuricae, praeparavi. Liquor coquendo concentratus tarda refrigeratione crystallos quidem, sed eas imperfectius figuratas praebuit.

§ 38.

Proprietates.

Magnesiae hyposulphuricae crystalli aqua tam solubiles sunt, ut calefactae jam aquae crystallinae beneficio liquescant; sub 13° C. temperatura aquae partes 0,85 poscant.

Sapor maxime amarus.

Crystalli neque fatiscentes neque deliquescentes prismata sunt hexagona angulis circiter 120° aequantibus; terminata planis compluribus tam indistincte figuratis, ut exactam non admiserint crystallisationis definitionem. Systema tamen crystallinum trimetricum esse videtur.

§. 39.

Constitutio chemica.

Magnesiae hyposulphuricae in pulverem redactae et bene siccatae grm. 1,263 ignitum magnesiae sulphuricae grm. 0,515 reliquit, i. e. 40,775 Proc. Ideo partes 100 continent

	Secundum analysin.	Revera.	Aequivalentia.
Magnesiam	13,87	14,08	1 = 2,58
Acidum hyposulphuricum	48,44	49,15	1 = 9,02
Aquam	37,69	36,77	6 = 6,75
	100,00	100,00	1 = 18,35

Secundum Berzelii methodum Hyposulphatis Magnesici cum Aqua formula est $\dot{M}g\ \dddot{S}\dot{S} + 12$ Aq. Atomi pondus = 3671,36.

VIII.

Alumina hyposulphurica.

§. 40.

Aluminiten acido sulphurico dissolvens et evaporando igniendoque superfluam expellens acidi copiam, purissimam obtinui aluminam sulphuricam, quam aqua iterum solutam baryta hyposulphurica praecipitavi. Liquorem leni excalfactione concentratum tandem in vacuo acidi sulphurici ope ad siccitatem redegi. Massam accepi albam, informem, quae aqua soluta addita baryta muriatica copiose praecipitata est; unde, aluminam hyposulphuricam aquae expertem esse non posse, videtur. Quum aluminae hyposulphuricae solutionem evaporationi spontaneae relinquerem, crystalluli quidem minimi apparuerunt, solutio tamen non soliduit.

Aluminae hyposulphuricae partes 100 continent

Aluminam	19,17	1 = 2,14
Acidum hyposulphuricum	80,83	1 = 9,02
	100,00	1 = 11,16

Secundum Berzelii methodum Hyposulphatis Aluminici formula est $\ddot{A}\;\dddot{S}S^{3}$. Atomi pondus = 3349,29.

Aluminae hyposulphuricae neque cum kali, neque ammonio hyposulphurico combinationem accepi.

IX.

Manganum hyposulphuricum oxydatum *).

§. 41.

Ratione, §. 2. exposita, praeparatur, et addita justa barytae causticae portione mangano sulphurico et sulphuroso purgatur.

Substantiam hanc solidam non praeparavi. Testantibus Welter et Gay-Lussac maxime solubilis est, et humorem eripiens aëri, deliquescit.

Partes 100 ejusdem continent

Manganum oxydatum . .	33,56	1 = 4,55
Acidum hyposulphuricum	66,44	1 = 9,02
	100,00	1 = 13,57

Secundum Berzelii methodum Hyposulphatis Manganosi formula est $\ddot{Mn}\;\dddot{S}S^{2}$. Atomi pondus = 2716,21.

X.

Cerium hyposulphuricum oxydulatum

§. 42.

Cerium carbonicum oxydulatum acido hyposulphurico dissolvens et solutionem spontaneae submittens evaporationi, cerii hyposulphurici oxydulati crystallos accepi, scilicet prismata tenuissima, quae quadrangularia esse videntur, incoloria, nec deliquescentia, nec fatiscentia. Partes 100, (omissa aqua, cujus non expiscatus sum quantitatem) complectuntur

*) „L'hyposulfate de manganése est très-soluble et même deliquescent.“ (Welter et Gay-Lussac).

Cerium oxydulatum . .	42,79	1 =	6,74
Acidum hyposulphuricum	57,21	1 =	9,02
	100,00	1 =	15,76

Secundum Berzelii methodum Hyposulphatis Cerosi formula est $\ddot{C}e\,\ddot{S}\dddot{S}^{2}$. Atomi poudus = 3154,08.

XI.

Ferrum hyposulphuricum.

A.

Ferrum hyposulphuricum oxydulatum.

§. 43.

Praeparatio.

Solutio ferri sulphurici oxydulati baryta hyposulphurica accurate praecipitetur quo facto liquidum initio leni excalfactione, tum spontanea evaporatione concentratum in crystallos abit.

§. 44.

Proprietates

Ferrum hyposulphuricum oxydulatum aqua facillime solvitur; insolubile alcohole. Quoad saporem et colorem simile ferri sulphurici oxydulati.

Crystalli aëri atmosphaerico expositae assumpto oxygenio superficie paullatim fuscantur; ceterum nec deliquescunt, nec fatiscunt.

Prismata saepissime occurrunt rhombea obliqua, quae imperfectius figurata accuratae crystallisationis explicationi adhuc obstitere. Simplex laminum meatus maxime insignis.

§. 45.

Constitutio chemica.

Ferri hyposulphurici oxydulati grm. 0,993 leni excalfactione decomposui et ferri sulphurici oxydulati grm. 0,487 accepi. Itaque partes 100 continent

	Secundum analysin.	Revera.	Aequivalentia.
Ferrum oxydatum . .	22,91	23,07	1 = 4,392
Acidum hyposulphuricum	47,05	47,39	1 = 9,023
Aquam	30,04	29,54	5 = 5,625
	100,00	100,00	1 = 19,040

Secundum Berzelii methodum Hyposulphatis Ferrosi cum aqua formula est $\ddot{Fe}\,\dot{\ddot{S}}S^2 + 10$ Aq. Atomi pondus = 3815,74.

B.

Ferrum hyposulphuricum oxydatum basicum.

§. 46.

Praeparatio.

Quum ferro carbonico oxydato recens praecipitato acidum infunderem hyposulphuricum, parva modo copia soluta est; residuum tamen in pulverem abiit tam tenuem, ut non nisi difficillime filtrando a solutione separari posset.

§. 47.

Proprietates.

Substantia haec bene abluta et siccata nitide fuscam constituit massam fragilem, fracturae conchaeformis vitreae, insolubilem aqua et alcohole, quae vix ab acido hyposulphurico, facilius a muriatico solvitur.

§. 48.

Constitutio chemica

Salis hujusce basici grm. 0,509 acido nitro - muriatico digestum et baryta muriatica praecipitatum barytae sulphuricae grm. 0,133 praebuit. Liquorem tum, post remotam acido sulphurico barytam, natro carbonico praecipitans ferri oxydati grm. 0,356 accepi. Hinc verosimile videtur, ferri hyposulphurici basici partibus 100 inesse

	Secundum analysin.	Revera.	Aequivalentia.
Ferrum oxydatum . . .	69,99	72,12	25 = 81,50
Acidum hyposulphuricum	8,25	7,98	1 = 9,02
Aquam	21,76	19,90	20 = 22,50
	100,00	100,00	1 = 113,02

Secundum Berzelii methodum Hyposulphatis Viginti quinque - Ferrici cum Aqua formula est $\dddot{Fe}^{25}\ \dot{\dot{\dot{S}}}S^{3}$ + 60 Aq. Atomi pondus = 33963,86.

Substantiae hujus per acidum hyposulphuricum dissolutio vix dubium est, quin formato sali acidulo debeatur, quod equidem sejunctim sistere non valui.

XII.

Zincum hyposulphuricum oxydatum.

§. 49.

Praeparatio et Proprietates.

Zincum hyposulphuricum facile eodem modo, quo ferrum hyposulphuricum oxydulatum, adhibito vitriolo albo, sistitur. Ne hujus quidem substantiae crystallos, quae ullo modo crystallisationis difinitionem admiserint, obtinui. Zincum hyposulphuricum ab aqua facillime solvitur; sapor maxime adstringens. Crystalli neque deliquescunt, neque fatiscunt.

§. 50.

Constitutio chemica.

Zinci hyposulphurici grm. 1,144 leniter excalfactum Zinci sulphrici grm. 0,554 reliquit; Partes 100 igitur complectuntur

	Secundum analysin.	Revera.	Aequivalentia.
Zincum oxydatum . . .	24,25	24,18	1 = 5,03
Acidum hyposulphuricum	43,51	43,38	1 = 9,02
Aquam	32,24	32,44	6 = 6,75
	100,00	100,00	1 = 20,80

Secundum Berzelii methodum Hyposulphatis Zincici cum Aqua formula est $\ddot{Z}n\ \dddot{S}S^2 + 12\ Aq$ Atomi pondus = 4170,29.

XIII.

Cadmium hyposulphuricum oxydatum.

§. 51.

Praeparatio et Proprietates.

Cadmium carbonicum acido hyposulphurico dissolvens et solutionem leni calore evaporans crystallinam accepi massam, aqua facillime solubilem et in aëre praesertim humido deliquescentem; saporis maxime adstringentis.

Cadmii hyposulphurici partes 100 (neglecta aquae quantitate) continent

Cadmium oxydatum .	46,90	1 = 7,967
Acidum hyposulphuricum	53,10	1 = 9,023
	100,00	1 = 16,990

XIV.

Plumbum hyposulphuricum oxydatum.

A.

Plumbum hyposulphuricum oxydatum neutrale.

§. 52.

Praeparatio et Proprietates.

Plumbum carbonicum acido hyposulphurico solvens, adhibita initio leni excalfactione, tum evaporatione spontanea, magnas plumbi hyposulphurici crystallos accepi, aqua facillime solubiles, saporis dulcissimi, paullulum adstringentis.

Plumbi hyposulphurici systema crystallinum esse trimetricum, e crystallorum forma, fig. 9. 10. 11. exhibita, patet. Haud ita in aprico est, an dodecaëdrum bipyramidale, an rhomboëdrum aptius sit, quod pro forma primaria habeatur, quum planorum combinationes mox illius, mox hujus

prae se ferant typum. Jam tamen, quum eae saepissime occurrant crystallisationes, in quibus bina zonarum principalium verticalium plana analoga margines baseos constituant, ut monstrant fig. 9 et 10, dodecaëdrum bipyramidale pro forma primaria ponamus. Quumque plana P planis *r* multo perfectius formata esse soleant, illae pro primariis habeantur.

Margines baseos, combinatis planis P constitutos, 119° fere aequare reperi; angulum igitur, quo plana P in axem in clinantur = 30° 30′.

A ratione fundamentali

$$CE : CA = 3 : \sqrt{26}$$

angulus marginum baseos = 119° 4′ et angulus marginum lateralium dodecaedri bipyramidalis primarii = 128° 57′ deducitur.

Systemati crystallino hujusce substantiae proprium est, quod saepissime occurant plana horizontilia; rarissime certe verticalia, quorum ne ullum quidem unquam observavi.

Quum plana secundaria *r* marginibus parallelis combinari videantur cum planis P, inclinatio illorum in axem per rationem 2 EC : CA exprimi potest, atque ita = 49° 38′ reperitur. Alia etiam in zonis principalibus verticalibus occurrunt plana *o*, ea tamen tam arcta tamque male formata, ut inclinationis mensionem non admiserint. Zonarum principalium verticalium plana in iis crystallisationibus, quas observari, nunquam pleno numero, sed semper dimidiate occurrunt, diversis tamen modis his:

a) Combinationes ita dimidiatae, ut zonarum alternantium plana analoga omnia adsint. Formulae hae sunt:

1) 6 P. 6 AE 2
   P r

2) 6 P. 2 A. 6 AE 2 (fig. 9.)
   P a r

3) 6 P. 2 A. 6 AE 2. 6 AEx (fig. 10.)
   P a r o

b) Combinationes ita dimitiatae, ut dimidia modo pars planorum analogorum in quaque zona adsit; planaque haec in utroque crystalli dimidio alternent. Formulae eaedem manent. (fig. 11).

Crystallisatio haec quam prope accedat strontianae et calcis hyposulphuricae crystallisationem, non opus esse videtur, ut uberius exponam.

Lamellarum meatum inveni nullum. Lamina planis *a* paralleliter crystallis excisa et polita lumini polarisato exposita annulos iricolores praebent pulcherrimos.

§. 53.

Constitutio chemica.

Plumbi hyposulphurici oxydati grm. 1,064 calcinatum plumbi sulphurici grm. 0,738 praebuit. Hinc efficitur, partes 100 continere

Plumbum oxydatum . .	51,04	50,77	1 = 13,94
Acidum hyposulphuricum	33,01	32,85	1 = 9,02
Aquam	15,95	16,38	4 = 4,50
	100,00	100,00	1 = 27,46

Secundum Berzelii methodum Hyposulphatis Plumbici cum Aqua formula est $\ddot{P}b\ \dddot{S}S^2 + 8$ Aq. Atomi pondus = 5499,78.

B.

Plumbum hyposulphuricum oxydatum basicum.

§. 54.

Praeparatio.

Quum plumbi hyposulphurici neutralis solutioni minorem adderem ammonii caustici copiam, quam qua ad praecipitandam omnem plumbi oxydati quantitatem opus erat, plumbi hyposulphurici basici praecipitatum obtinui crystallorum minimarum capillarium forma. — Praecipitato huic prorsus, quum sufficientem ammonii caustici copiam infunderem, crystalli capillares illico conversae sunt in pulverem subtilem, quem aliam etiam esse acidi hyposulphurici cum plumbo oxydato combinationem basicam, cognovi.

§. 55.

Proprietates.

Salium horum primum aqua difficile solubile; alterum difficillime. Utrumque aëris atmosphaerici aditui expositum acidum carbonicum assumit; utrumque calcinatum in griseum abit colorem, relicta, ut videtur, plumbi sulphurici oxydati, plumbi oxydati et plumbi sulphurati mixtura; ab utroque violarum pigmentum celeriter in viride mutatur.

§. 56.

Constitutio chemica.

Plumbi hyposulphurici basici primi grm. 1,710 acido nitrico digestum plumbi sulphurici grm. 1,455 praebuit; liquidum tum acido sulphurico praecipitans plumbi sulphurici grm. 0,188 accepi. Substantia haec igitur in dubio etiam relinquitur, num acidi aequivalens unum et baseos aequivalentia dua et dimidium contineat, seu acidi unum duaque baseos. — Jam tamen, quum vix liceat suspicari, salia dua basica, ratione §. 55. exposita, praeparata penitus sejunctim sisti posse, verosimile videtur, primum eorum acidi unum duaque baseos et dua aquae continere aequivalentia.

Salis basici alterius grm. 2,120 acido nitrico digesta plumbi sulphurici grm. 0,422 praebuerunt; liquor deinde acido sulphurico praecipitatus plumbi sulphurici grm. 1,910 praebuit. Hinc verosimile videtur, sali huic basico inesse acidi aequivalens unum, baseos aequivalentia decem, et aquae viginti quinque.

XV.

Cuprum hyposulphuricum oxydatum.

A.

Neutrale.

§. 57.

Praeparatio et Proprietates.

Cuprum hyposulphuricum eadem ratione, qua ferrum hyposulphuricum oxydulatum, praeparatur; adhibito tamen cupro sulphurico. Crystalli aqua

facillime solubiles, insolubiles alcohole, tardissime fatiscunt; calefactae decrepitant. Crystallisationem ejus accurate nondum definivi. Prismata saepissime occurrunt tetragona, marginibus circiter 108° et 72° aequantibus, terminata in utraque parte plano uno, quod angulo = circiter 112° ad majorem applicatur prismatis marginem.

§. 58.

Constitutio chemica.

Cupri hyposulphurici oxydati grm. 1,021 calcinatum cupri sulphurici oxydati grm. 0,538 reliquit. Partes 100 igitur continent

	Secundum analysin.	Revera.	Aequivalentia.
Cuprum oxydatum	26,43	26,79	1 = 4,95
Acidum hyposulphuricum .	48,10	48,74	1 = 9,02
Aquam	25,47	24,47	4 = 4,50
	100,00	100,00	1 = 18,47

Secundum Berzelii methodum Hyposulphatis Cuprici cum Aqua formula est $\ddot{C}u\ \overset{\cdot:\cdot}{S}S^{2} + 8$ Aq. Atomi pondus = 3702,17.

B.

Cuprum hyposulphuricum oxydatum basicum.

§. 59.

Praeparatio et Proprietates.

Cupri hyposulphurici neutralis solutioni parva addatur ammonii caustici portio, et praecipitatum hydraticum aeruginosi coloris, filtrando separatum et diligenter ablutum, caute siccetur. — Substantia haec, aqua vix solubilis, quamvis diu libero aëris aditui exposita acidum carbonicum non assumit; violarum pigmentum tamen violaceum in viride mutat. — Calefacta colorem primo saturate virentem tum silaceum induit. Residuum hocce calcinatum acido muriatico, nitrico et sulphurico, nec non ammonio caustico facile ac penitus caeruleo colore solubile; aqua tamen insolubile,

quamquam addita frigida colorem caeruleum, calida colorem aeruginosum induit, formato cupro sulphurico oxydato basico hydratico. —

§. 60.

Constitutio chemica.

Substantiae hujus analysin ter repetens sumpto medio arithmetico partium constituentium quantitatem reperi hanc:

	Secundum analysin.	Revera.	Aequivalentia.
Cupri oxydati . . .	60,36	59,45	4 = 19,82
Acidi hyposulphurici	27,35	27,06	1 = 9,02
Aquae	12,29	13,49	4 = 4,50.
	100,00	100,00	1 = 33,34

Secundum Berzelii methodum Hyposulphatis Quadricuprici cum Aqua formula est $\ddot{Cu}^2\ \overset{:\cdot:}{SS} + 4\ Aq.$ Atomi pondus = 3338,17.

C.

Cuprum ammoniato hyposulphuricum.

§. 61.

Addita cupri hyposulphurici neutralis solutioni vel dilutae sufficiente ammonii caustici copia, quae praecipitatum initio ortum resolvat, haud multo post cupri ammoniato hyposulphurici crystalli minimae secernuntur.

Haec enim substantia aqua difficile solubilis est, praesertim frigida, nam solutionem ejus, quum glaciari curassem, post regelationem colore caeruleo penitus destitutam reperi.

Crystalli tabulas exhibent tetragonas rectangulares, coloris caerulei pulcherrimi. Expositas per quatuor mensium spatium libero aëri omnino immutatas recepi.

Instituta salis hujusce analysi certior factus sum, unum illi cupri oxydati aequivalens, unum acidi duaque ammonii inesse aequivalentia.

XVI.

Cobaltum hyposulphuricum oxydatum.

§. 62.

Cobalti sulphurici solutio baryta hyposulphurica accurate praecipitetur. Liquidum leni calore evaporatum crystallinam relinquit massam roseam, quae, quamquam aqua facillime solubilis, non deliquescit. — Non equidem crystallos distincte figuratas obtinui.

Cobalti hyposulphurici grm. 0,288 ignitum cobalti sulphurici grm. 0,1375 reliquit, unde efficitur, partes 100 continere

Cobaltum oxydatum . .	23,08	22,93	1 =	4,69
Acidum hyposulphuricum	44,38	44,09	1 =	9,02
Aquam*	32,54	32,98	6 =	6,75
	100,00	100,00	1 =	20,46

Secundum Berzelii methodum Hyposulphatis Cobaltici cum Aqua formula est $\ddot{Co}\,\dddot{S}S^2 + 12$ Aq. Atomi pondus = 4101,84.

XVII.

Hydrargyrum hyposulphuricum.

§. 63.

Hydrargyri cum acido hyposulphurico connubia quod attinet, pauca modo sunt, quae hucusque mihi observata afferam.

Hydrargyrum oxydatum rubrum cui acidum infunderam hyposulphuricum, tardissime in pulverem flavum conversum tandem solutum est; non tamen saturatam accepi solutionem.

In solutionem argenti hyposulphurici satis magnam immisi hydrargyri copiam. Solutio haud multo post argento destituta aliquam edidit portionem pulveris albi, qui filtrando separatus addito ammonio caustico statim nigratus est. Solutio reliqua immissam calcem carbonicam expedito gas acido carbonico celeriter dissolvit; eadem infuso ammonio caustico hydrargy-

rum regulinum praebuit. Hinc extra dubitationem positum videtur, pulverem illum secretum hydrargyri oxydulati cum acido hyposulphurico esse combinationem basicam; liquido contra inesse hydrargyrum hyposulphuricum oxydulatum acidulum.

XVIII.

Argentum hyposulphuricum oxydatum.

§. 64.

Praeparatio.

Argentum carbonicum acido hyposulphurico dissolvi, et liquidum leni calore concentratum in apparatum crystallisatorium immisi, quo facto crystallos optime figuratas accepi.

§ 65.

Proprietates.

Argentum hyposulphuricum sub 16° C temperatura aquae partibus 2 solubile. Crystalli neque fatiscunt, neque deliquescunt; calefactae in griseum abeunt pulverem, qui, relicto argento sulphurato, aqua bulliente solvitur. — Soli expositae nigrantur.

Salis hujusce crystallisationem quod attinet, prismata inveniuntur octogona, planis decem terminata, quorum quina marginibus parallelis combinantur; v. fig. 2. *). Margines $e-b$ et $e-b'$ quum paullum differant a 135°, argenti hyposulphurici systema crystallinum trimetricum esse, patet.

Formae hujus ad octaëdrum rhombicum relatio aptissime ita fieri videtur, ut plana e pro verticalibus marginum baseos truncaturis, plana b et b′ pro apicum baseos truncaturis verticalibus habeantur; nam positis his plana P, quum marginibus horizontalibus cum planis e combinentur, primaria sunt, planaque d′ marginum lateralium majorum octaëdri rhombici primarii truncaturae.

*) Crystallisationem hanc, quum post finitam jam tabulam aeneam primo cognovi, lectorem liceat remittere ad figuram 2 ita mutatam, ut margines minores $e-e$ planis, litera b insignandis, detruncentur.

Planorum *b* in plana *e* inclinationem adhibito goniometro reflectorio $= 134° 34'$, planorum P in plana *e* inclinationem $= 129° 35'$ reperi.

Rationem fundamentalem

$$B'E : EC : CA = \sqrt{626} : \sqrt{645} : 21$$

sumamus, quae formae primariae angulos hosce praebet:

Planorum primariorum in axem inclinationis	= 50° 25'
Marginum baseos angulos	= 79° 10'
Marginum lateralium majorum angulos .	= 126° 52'
Marginum lateralium minorum angulos .	= 126° 2'
Angulos baseos	= 89° 8' et 90° 52'

Plana haecce observavi:

P. B'. B. D'. E. BD' 2

Combinationibus his:

1) 4 P. 2 B'. 2 B. 4 E.
P b' b e

2) 4 P. 2 B'. 2 B. 4 D'. 4 E.
P b' b d' e

3) 4 P. 2 B'. 2 B. 4 D'. 4 E. 8 BD' 2 fig. 2.
P b' b d' e o

Mutuae planorum inclinationes sunt

e ratione fundamentali $\sqrt{626} : \sqrt{645} : 21$ deductae.		instituta mensione repertae.
P — e	= 129° 35'	129° 35'
P — P (minor)	= 126° 2'	126°
P — P (major)	= 126° 52'	127°
P — d'	= 153° 26'	153° 30'
P — o	= 161° 34'	161° 36'
e — b'	= 135° 26'	135° 26'
e — b	= 134° 34'	134° 34'

Crystallisatio haec quam prope accedat natri hyposulphurici crystallisationem, supra explicatam, non opus est, ut uberius exponam; maxime etiam notabile videtur, plana BD′ 2 in utraque crystallisatione occurrere.

§. 66.

Constitutio chemica.

Argenti hyposulphurici grm. 0,720 aqua solutum acido muriatico praecipitans argenti chlorati grm. 0,500 accepi. Hinc sequitur, argenti hyposulphurici crystallisati partes 100 continere

	Secundum analysin.	Revera.	Aequivalentia.
Argentum oxydatum . .	56,15	56,30	1 = 14,51
Acidum hyposulphuricum	34,90	34,98	1 = 9,02
Aquam	8,95	8,72	2 = 2,25
	100,00	100,00	1 = 25,78

Secundum Berzelii methodum Hyposulphatis Argentici cum Aqua formula est $\ddot{Ag}\ \dddot{\ddot{S}}S^2 + 4$ Aq. Atomi pondus = 5160,92.

§. 67.

Argentum ammoniato hyposulphuricum facile crystallisatum obtinetur; aqua difficilius solubile.

XIX.

Chininum atque Cinchoninum hyposulphuricum.

§. 68.

Acidum hyposulphuricum cum basibus organicis quoque conjungi posse, ejusdem cum chinino et cinchonino combinatio probat. Basium harum solutioni sulphuricae calidae concentratae superflua addatur barytae hyposulphuricae copia. Liquor calide filtratus refrigescens chinini seu cinchonini hyposulphurici praebet crystallos, aqua frigida abluendas. — Salia haec hyposulphurica quoad proprietates physicas sulphuricis sunt simillima.

SECTIO II.

De acido Oenothionico.

§. 1.

De acido hyposulphurico quum jam supra modum propositum increvit commentatio, in sola jam experimentorum quorundam nobis institutorum recensu acquiescamus. Hac de re quaecunque a viris doctissimis observata perlustrare nec hujus loci est, nec propositi; ea evolutis commentationibus singulis intelligentur. — De acidi sulphurici in substantias organicas, praesertim in alcoholem reactione conferatur

Dabit. Annales de Chimie. 34, p. 289 et 43, p. 101.

Hatchett. Gehlen's Journal für Chemie und Physik. 1, p. 555.

Chevreul. Annales de Chimie. 73, p. 186.

Link. Schweigger's Journal. 11, p. 252.

Gaultier de Claubry. Journal de physique, de chimie, d'histoire naturelle et des arts. 81, p. 69.

Sertürner. Trommsdorff's neues Journal der Pharmacie. 2, p. 355. Gilbert's Annalen. 60, p. 53 et 64, p. 67.

Vogel. Journal der Pharmacie. 6, p. 1. Gilbert's Annalen. 63, p. 81.

Braconnot. Annales de Chimie et de Physique. 12, p. 185 et 13, p. 113. Gilbert's Annalen 63, p. 347. Schweigger's Journal. 27, p. 340.

Gay-Lussac. Annales de Chimie et de Physique. 13, p. 62.

Dulk. Deutsches Jahrbuch für die Pharmacie. 7.

Witting. Beyträge für die pharmaceutische und analytische Chemie von Witting. Heft 1 und 2.

Commentatio a Gay-Lussac conscripta maxime commendanda, quippe quae praeter ipsius experimenta, ea quoque a Dabit, Sertürner et Vogel instituta complectitur.

§. 2.

Acidum sulphuricum concentratum addito alcohole ex magna parte in acidum singulare quoddam, (a Sertürner acidum oenothionicum, Schwefelweinsäure, vocatum) convertitur proprietatibus peculiaribus insigne.

Salia ejus quaecunque adhuc innotuere aqua et alcohole facillime solvuntur; calori, 100° C. paullum excedenti, exposita destruuntur ita, ut oleum quoddam aethereum odoris jucundissimi, et parva acidi sulphurosi copia emittatur relicta salis sulphurici, acidi sulphurici liberi et mimimae carbonis copiae mixtura. Clarissimus Vogel jam, acidum oenothionicum esse pro substantiae cujusdam organicae cum acido hyposulphurico combinatione habendum, docuit; quam rem Gay-Lussac, salibus oenothionicis neutralibus duo inesse sulphuris aequivalentia, probans, valide confirmavit. — Substantiam organicam, acido hyposulphurico admixtam, sejunctim sistendi ratio desideratur; oleum certe aethereum, modo dictum, non eductum esse, sed productum, videtur; unde enim, nisi e substantia organica acidum hyposulphuricum, maxima ex parte in sulphuricum abiens, sumat oxygenium?

§. 3.

Ad cognoscendam substantiae organicae constitutionem chemicam calcis oenothionicae analysin institui.

Acidi sulphurici fumantis et alcoholis absoluti partes aequales commiscui; liquidum refrigeratum aqua debilitatum calce carbonica neutralisavi solutionemque preli ope a calce sulphurica separavi. Liquidum tum leni calore ad cuticulam usque evaporatum statim filtratum refrigescens calcis oenothionicae crystallos praebuit, (tabulas quadragonas rectangulares tenuissimas) quas charta bibula premendo siccatas denique in vacuo acidi sulphurici ope dephlegmavi.

1) Hujusce substantiae partes 100 calcinatae, sumpto experimentorum trium optime congruentium medio arithmetico, calcis sulphuricae reliquerunt partes 47,24, respondentes calcis hyposulphuricae partibus 69,34. Substantiae organicae quantitas igitur, (si omnem in vacuo aquam emissam esse sumitur), partes 30,66 aequavit.

2) Calcem oenothionicam aqua destitutam methodo a Doebereiner praescripta, adhibito tamen apparatu Berzeliano, oxydi cuprici ope analysavi. Acidi carbonici quantitatem barytae causticae auxilio cognovi, cui post praecipitatam barytam carbonicam, ne inter filtrandum assumpto acido carbonico augeretur praecipitatum, sufficientem addidi ommonii muriatici copiam.

Experimentum hoc, iteratis vicibus adversa fortuna institutum, tandem successit.

Sumpto calcis oenothionicae, aquae expertis, grammate 1,391 acidi carbonici grm. 0,7935 (= carbonii grm. 0,2172) et aquae purae grm. 0,448 (= hydrogenii grm. 0,0498) accepi. Quam ob rem, si calci oenothionicae inesse substantiae organicae 30,66 Proc. ponitur, partes 100 hujus continere reperiuntur

Carbonium	47,76
Hydrogenium	11,67
Oxygenium	40,57
	100,00

Hinc verisimillimum mihi videtur, substantiam hanc, habita carbonii et hydrogenii quantitatum ratione, cum alcohole penitus convenire. Oxygenii tamen quantitas major esse huic, quam alcoholi, patet, quam rem suspicari jam licuit a priori.

At, si omnem oxygenii quantitatem, ex acido sulphurico (in hyposulphuricum converso) secretam acido oenothionico inesse sumitur, substantia organica innota oxygenii 45 Proc. continere debet. Haec quidem verisimillima videtur opinio, et posita ea acidi oenothionici facillime explicatur origo, quamvis vera ejusdem natura in occulto etiam lateat. Acidum sulphuricum dimidium oxygenii aequivalens alcoholi cedens in acidum hy-

posulphuricum abit. Alcohol assumpto oxygenii aequivalente dimidio convertitur in singularem substantiam organicam, quae acido hyposulphurico juncta acidum oenothionicum constituit. Substantiae igitur organicae oxygenium erit ad acidi hyposulphurici oxygenium ut 3. 5; quo posito salia oenothionica ita constituta sunt, ut, quae basi insit oxygenii quantitas, octies superetur ab acidi oxygenio.

Haec tamen opinio, antequam recipiatur, maxime opus est, ut iteratis experimentis examinetur.

§. 4.

Sertürner, acidum sulphuricum aquae purae admixtum acidum producere singulare, (Schwefelwasserſäure ab eo vocatum) quod cum baryta, calce et plumbo oxydato conjunctum salia constituat aqua facillime solubilia, perhibet.

Witting, celeberrimi *Morphii* nec non acidi *Meconici* detectoris partes amplexus, idem omnino affirmat, seque acidi hujus cum baryta combinationem tabulis quadragonis imperfectis crystallisatam obtinuisse profitetur.

Experimentum hocce quam maxima cura repetere haud omisi, at confitendum est, ne minima quidem apparuisse ejusmodi acidi vestigia; quam ob rem acidum sulphuricum, quo Sertürner et Witting faciendis experimentis his usi sunt, corporibus forte quibusvis organicis fuisse contaminatum, non possum, quin suspicer, praesertim quum cl. Witting, salis plumbici solutionem fusco apparuisse colore, confiteatur.

E X I T U S.

Quum jam in eo sim, ut finem disputatiunculae huic imponam, liberum mihi solutumque sit, exponere, quaenam intercedat conditio salium hyposulphuricorum crystallisationes mihi observatas inter et eam, quae a

celeberrimo Mitscherlich proposita est ratio relationis inter crystallisationem et indolem chemicam.

Quae ex inquisitionibus meis crystallogicis prodierunt, haec sunt:

1) Crystallisationes strontianae, calcis et plumbi hyposulphurici, quibus omnibus quatuor aquae aequivalentia insunt, simillimae apparent.

2) Crystallisationes natri et argenti hyposulphurici fere inter se congruunt, quorum utrumque duo aquae aequivalentia continet.

3) Crystallisationes barytae hyposulphuricae fatiscentis, quatuor aquae aequivalentia continentis, et barytae sulphuricae propinqua affinitate conjunctae sunt; tamen illius crystallisatio ab ea strontianae et plumbi hyposulphurici plane diversa est.

4) Crystallisatio kali hyposulphurici ab ea kali sulphurici aliquantulum tantum differt. Neutrum eorum aquam crystallinam amplectitur.

Congruentia crystallisationum strontianae et plumbi hyposulphurici in cl. Mitscherlichii sententiam prorsus omnino quadrat; nec non argenti et natri hyposulphurici congruae inter se crystallisationes ei respondere videntur. (cl. Mitscherlich, an argentum oxydatum et natrum isomorphica esse censeat, non mihi notum est). — Reliquarum tamen observationum cum hac sententia conjunctio majoribus difficultatibus laborare videtur; nam

1) Quomodo crystallisationis barytae hyposulphuricae, quatuor aquae aequivalentia continentis ab ea strontianae et plumbi hyposulphurici, quorum utrique eadem quatuor aquae aequivalentia insunt, diversitas explicetur?

2) Quid habendum de crystallisationis strontianae et calcis hyposulphuricae congruentia?

3) Quid de intima kali hyposulphurici et kali sulphurici crystallisationum affinitate, quamquam illi major atomorum quantitas, quam huic attribuatur, dicamus?

4) Quid habendum de intima barytae hyposulphuricae fatiscentis et barytae sulphuricae crystallisationum affinitate?

Cl. Mitscherlich, quum, quantum equidem scio, nondum certos inter crystallisationum congruentiam et differentiam fines constituerit, arbitrio ejus relictum est, utrum crystallisationes kali hyposulphurici et kali sulphurici, itemque barytae hyposulphuricae fatiscentis et barytae sulphuricae congruas an diversas statuere velit.

Paucis his de acido hyposulphurico explorationibus si mihi contingit, ut lectorum benevolentium unum alterumve ad subtilius substantiae hujus, quae accuratius inquiratur dignissimae, studium excitem, utilitatis, quamvis mediate praestantissimae nostrae doctrinae a me allatae conscientia summa me laetitia afficiet.

A D D I T A M E N T U M.

(vide pag. 27.).

Natri hyposulphurici grm. 1,372 ignitum natri sulphurici grm. 0,799 reliquit. Hinc sequitur, partes 100 ejusdem continere

Natrum	25,53	25,77	1 =	3,91
Acidum hyposulphuricum	58,93	59,50	1 =	9,02
Aquam	15,54	14,73	2 =	2,25
	100,00	100,00	1 =	15,18

Secundum Berzelii methodum Hyposulphatis Natrici cum Aqua formula est $\ddot{N}\,\dddot{S}S^2 + 4$ Aq. Atomi pondus = 3039,55.

ERRATA TYPOGRAPHICA.

Pag. 9 lin 18 lege upplagan. p. 10 lin. 19 l. nascitur. p. 11 lin. 10 l. sulphurosum p. 18 lin. 21 l. digestionem. p. 19 lin. 5 l. basica. p. 20 lin. 3 l. obtinuerimus. p. 20. lin. 25 l. apparatu. p. 23 lin. 18 l. exprimente p. 42 lin. 16. l. sulphurici. Loco dua, ubi occurrit, lege duo.

FIGURARUM EXPLICATIO.

Fig. 1. Apparatus, quo ad obtinendas magnas crystallos usus sum. (pag. 20.).

Fig. 2. Natri hyposulphurici et argenti hyposulphurici oxydati crystallisatio. (pag. 25 et 50).

Fig. 3. Kali hyposulphurici crystallisatio. (pag. 21).

Fig. 4 et 5. Barytae hyposulphuricae crystallisatio; Familia I. (pag. 29).

Fig. 6. Barytae hyposulphuricae crystallisatio; Familia II. (pag. 30).

Fig. 7. Barytae hyposulphuricae fatiscentis crystallisatio. (pag. 32).

Fig. 8. Strontianae et calcis hyposulphuricae crystallisatio. (pag. 34 et 36).

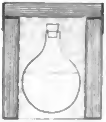
Fig. 9, 10, 11. Plumbi hyposulphurici oxydati crystallisatio. (pag. 43).

ERRATA

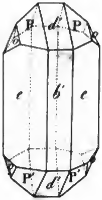
in tabula aenea.

Fig. 2. Margines analogi P–e paralleli esse debent; Fig. 3. $a-n \parallel n-b$ Fig. 6. $a-n \parallel a-n$.

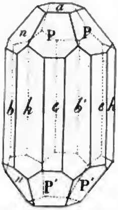
1.



2.



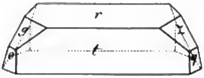
3.



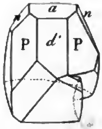
4.



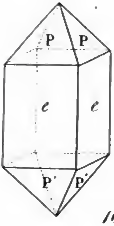
5.



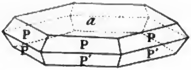
6.



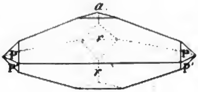
7.



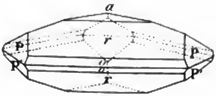
8.



9.



10.



11.

